

SEA JP10270400/PN

L32 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-012634 [02] WPIDS

DNN N1999-009511 DNC C1999-004309

TI Lapping powder used during CMP during semiconductor device manufacture - consists of aqueous emulsion containing vinyl based polymer resin particles obtained by emulsion polymerisation.

DC A85 L03 P61 U11

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 10270400 A 19981009 (199902)* 4p <—

ADT JP 10270400 A JP 1997-77058 19970328

PRAI JP 1997-77058 19970328

AN 1999-012634 [02] WPIDS

AB JP 10270400 A UPAB: 19990113

The powder consists of aqueous emulsion containing vinyl compound polymer resin particle which is obtained by emulsion polymerisation.

USE - LSI.

ADVANTAGE - Enables to control grain size of polishing particle during emulsion polymerisation. Stabilizes shape and polishing characteristics of particle. Prevents damage of particle surface. Enables to manufactures semiconductor device reliably. Increase production yield.
Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270400

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 37/00
C 0 9 K 3/14

識別記号
3 2 1
5 5 0

F I
H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 37/00
C 0 9 K 3/14

3 2 1 P
H
5 5 0 C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-77058

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 ▲すくも▼田 篤

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 讀良 憲一

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 高島 正之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が際めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しているため安定した研磨特性が得られ、さらに傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤、及びビニル化合物を乳化重合する上記の半導体装置製造用研磨剤の製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤。

【請求項 2】 ビニル化合物を乳化重合する請求項 1 記載の半導体装置製造用研磨剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が際めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しているため安定した研磨特性が得られ、さらに傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSI の高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMP は研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術となっている。

【0003】LSI の高速化の観点から、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有する Al や Cu が今後主流になると思われ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成が活発に検討されている。一般に Al や Cu の CMP では、アルミナ等の無機性の粒子と硝酸鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。しかしながら Al や Cu の金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。また溝や開口部に埋め込まれた配線用金属膜の幅が広い領域では、中心部の厚さが薄くなるディッシング（dishing）が発生する。ディッシングが生じると、その部分に研磨粒子が残留しやすくなる。特に Al や Cu のように硬度が低い金属ではその傾向が顕著に現れる。配線用金属膜表面の傷やディッシン

グの発生、あるいは研磨粒子の残留等は、配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下を招く。

【0004】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平 7-86216 に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMMA などのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供する。また本方法に記載される研磨粒子は、研磨膜表面に残存しても、酸素プラズマ等で燃焼させることにより完全に除去できることが特徴であると記載されている。しかしながら本方法では、研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨剤スラリーを調製する工程が必要なため、研磨剤スラリー調製時にバッチごとの粒子の分散性や安定性がばらつく可能性があること、長期間保存中に研磨粒子が凝集、沈降するなどの可能性があること、研磨粒子の粒径を任意に制御ができないことなどの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が際めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しているため安定した研磨特性が得られ、さらに傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供する点に存するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち一の発明は、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤に係るものである。

【0007】また本発明のうち他の発明は、ビニル化合物を乳化重合する上記の半導体装置製造用研磨剤の製造方法に係るものである。

【0008】

【発明の実施の形態】ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲ

(3)

ン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1～18のアルキルアルコールとのエステル化合物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステルなどのジカルボン酸ビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；（メタ）アクリロニトリルなどを例示することができる。これらのビニル化合物は単独で重合させてもよく、あるいは上記の少なくとも一種類以上の他のビニル化合物と共重合させてもよい。また、アミド基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基などを含有する官能性ビニルモノマー、 α 、 β -不飽和結合を有するモノマー、ポリ（メタ）アクリレートなどの多官能性モノマーを必要に応じて用いることも可能である。

【0009】乳化重合の方法としては、特に制限はなく、例えば、モノマーは、そのまま重合系内に添加してもよく、あらかじめ乳化して添加してもよい。モノマーの添加方法は、モノマーの全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。開始剤の添加方法も同様に特に制限はない。

【0010】乳化剤としては、乳化重合に通常用いられる水溶性高分子、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性界面活性剤などが使用できる。なお、界面活性剤を用いないソープフリー重合でもよい。

【0011】重合開始剤としてはフリーラジカルを発生する化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2-アゾビス（2-アミノプロパン）塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、 t -ブチルハイドロパーオキサイドなど、又はこれらとL-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄のような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0012】重合開始剤濃度は、モノマーに対して通常0.05～5重量%であり、重合温度は通常30～100℃であり、好ましくは40～80℃である。

【0013】樹脂粒子の粒径及び粒度分布は、乳化剤種、乳化剤濃度、開始剤濃度、モノマーの添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒径は、0.05～0.5 μ mであることが好ましい。該平均粒径が過小であると粒子が凝集して被研磨表面に傷が発生する可能性があり、一方該平均粒径が過大であると傷が発生し、ディッシングが増大する可能性

がある。

【0014】半導体装置製造プロセスに用いることを考慮すると、重合系内に添加する乳化剤、開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。

【0015】本発明の半導体装置製造用研磨剤の被研磨対象膜としては、純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金等のAlを主成分とする合金からなる膜、純Cu膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜等があげられる。

【0016】本発明の半導体装置製造用研磨剤は、酸性からアルカリ性までの幅広いpH範囲で研磨に使用することが可能なので、被研磨対象膜の種類によって化学的エッチング作用が進行するような条件を選択することが必要である。もちろん、化学的エッチングを促進するような薬品や酸化剤を添加して研磨することも可能である。

【0017】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。

【0018】＜樹脂エマルジョンの調製＞乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム3g、超純水50g、ビニル化合物としてスチレン50g及びメタクリル酸メチル50gを攪拌混合し、これらのビニル化合物のモノマー乳化液を調製した。つぎに温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、ラウリル硫酸アンモニウム0.09gと超純水175gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器に重合開始剤として4重量パーセントの過硫酸アンモニウム水溶液10gを供給し、続いて先に調製したモノマー乳化液を4時間かけて一定速度で供給してスチレンとメタクリル酸メチルの共重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のスチレン・メタクリル酸メチル共重合体の粒子濃度は30.2重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径が0.1 μ mの球状で、樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。

【0019】＜スラリーの放置安定性試験＞この樹脂エマルジョンは室温下で6ヶ月間放置しても樹脂粒子の沈降や粒子の凝集は認められなかった。一方、本発明によらない無機スラリーについては、沈降物が観測された。

【0020】＜Alの研磨＞上記で得られた樹脂エマルジョンにアンモニア水と純水を加えてpH10程度のアルカリ性で、樹脂粒子濃度が10重量%の研磨剤スラリーを調製した。この研磨剤スラリーを用いて、スパッタリングで成膜したAl膜の付いたウェハを研磨機（PR-ESI社、MECAPOL P-200）で研磨した。研磨条件は、回転定盤の回転数 500rpm、ウェハ保持台の回転数 75rpm、研磨圧力250g/cm²、研磨スラリー流量 55ml/分、研磨時間 1分間とした。その結果、Alの研磨速度は610オングストローム/分

(4)

であり、研磨後の Al 表面に傷は観察されなかった。

【0021】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が際めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラ

ズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しているため安定した研磨特性が得られ、さらに傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供することができた。